

КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ МАЛЫХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

B. A. Фирсов, Л. С. Беляева, Ю. С. Зайцев, Р. В. Кучер

Проблемы сополимеризации винильных мономеров в присутствии комплексообразователей типа кислот Льюиса привлекают все большее внимание исследователей [1—6] возможностью контролировать процесс сополимеризации на стадиях элементарных актов. Однако до настоящего времени отсутствует единое мнение о механизме совместной полимеризации в присутствии комплексообразователей; более того, в литературе имеются противоречия даже в приводимых экспериментальных данных.

В настоящей работе рассмотрены кинетические особенности сополимеризации системы стирол(Ст) — акрилонитрил(АН) — хлористый цинк на начальных стадиях процесса.

Мономеры очищали по известной методике [7] и применяли свежеперегнанными с содержанием основного вещества: Ст — 99,7 и АН — 99,5 вес. %. $ZnCl_2$ марки ч.д.а. использовали для получения комплекса с АН без дальнейшей очистки. Приготовленный в сухой инертной атмосфере комплекс после фильтрации смешивали с Ст и добавляли перекись бензоила (ПБ) — 0,001 моль/моль смеси мономеров, после чего реакционную смесь помещали в стеклянные ампулы, продували в течение 3 мин. аргоном и запаивали. Сополимеризацию проводили при 60° , для прекращения реакции реакционную смесь выливали в метanol. Сополимеры переосаждали метанолом из раствора в хлороформе. Степень превращения определяли весовым методом.

Нами было замечено, что вид кинетических кривых сополимеризации Ст — АН — $ZnCl_2$ зависит от состава исходной мономерной смеси. Из рис. 1 видно, что зависимость степени превращения q от времени при различных соотношениях мономеров линейна лишь до содержания 50 мол. % Ст в исходной смеси. При большем содержании Ст скорость сополимеризации на начальных стадиях (до 10%) повышается, что ведет к изгибу кинетических кривых. Состав сополимеров, образующихся в изученном диапазоне соотношений мономеров, близок к эквимольному. Максимум начальной скорости при содержании Ст 60 мол. % обусловлен наличием в системе комплексообразователя, так как зависимость скорости сополимеризации Ст — АН без комплексообразователя от состава (рис. 2, кривая 1) не имеет экстремума в этой области. Присутствие радикального инициатора не влияет на вид зависимости начальной скорости сополимеризации от состава мономерной смеси (кривые 3, 4 и 5, 6 на рис. 2 аналогичны). Максимум скорости в области 60 мол. % Ст начинает появляться по достижении определенной начальной концентрации комплексообразователя. При концентрации $ZnCl_2$ выше 0,01 моль/моль АН полимеризующаяся система Ст — АН — $ZnCl_2$ является гетерофазной в области избытка стирола. Границы гомогенной и гетерогенной систем совпадают с минимумами на кривых 1, 4—6 (рис. 2). Таким образом, второй максимум на кривых зависимости начальной скорости от состава, приведенных на рис. 2, связан с переходом к гетерогенной полимеризации.

Исходная мономерная смесь при достаточно высоких концентрациях комплексообразователя также гетерофазна в области избытка Ст, что видно по падению коэффициента светопропускания (рис. 3) из-за образования мутности. Аналогичный эффект отмечен авторами [6] в системе АН — $ZnCl_2$ — бензол.

Авторы работы [3] приводят зависимость скорости сополимеризации Ст с АН в присутствии $ZnCl_2$ от состава мономерной смеси с единственным максимумом, отвечающим эквимольному соотношению мономеров. Однако на приведенном в работе [3] рисунке отсутствуют экспериментальные точки в области 40—60 мол. % Ст (на одной кривой даже 20—60), а положение имеющихся на рисунке точек согласуется с нашими данными.

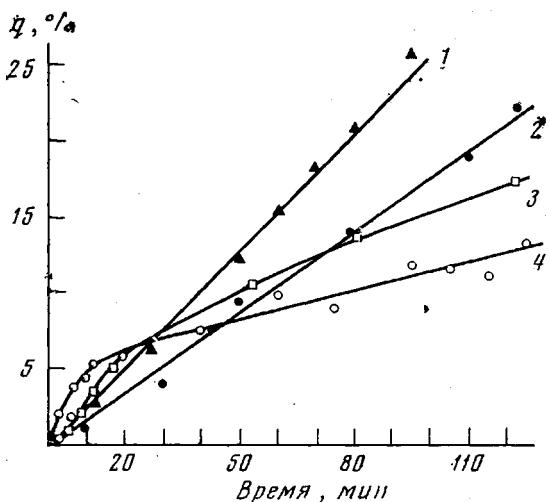


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени превращения q от времени системы Ст - АН - $ZnCl_2$ при содержании в смеси 30 (1), 50 (2), 60 (3) и 70 мол.% стирола (4); $[ZnCl_2] = 0,05$ моль/моль АН

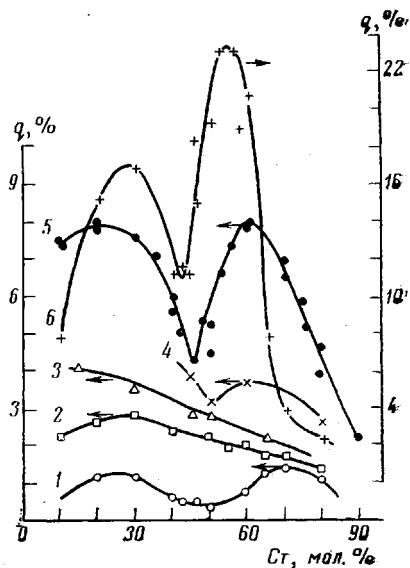


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени превращения за 30 мин. от состава исходной мономерной смеси для систем Ст - АН - $ZnCl_2$ при $[ZnCl_2] = 0,05$ (1) и 0,15 моль/моль АН (6) и Ст - АН - $ZnCl_2$ - ПБ при $[ZnCl_2] = 0$ (2), 0,01 (3), 0,03 (4) и 0,05 моль/моль АН (5)

Рис. 3. Зависимость коэффициента светопропускания τ смеси Ст - АН - $ZnCl_2$ от состава; 20° , $[ZnCl_2] = 0,05$ моль/моль АН

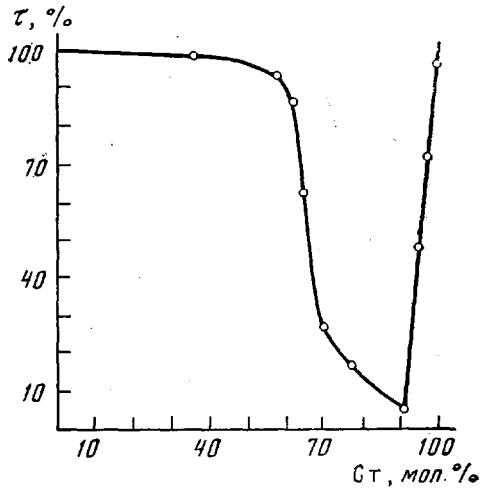


Рис. 3

Таким образом, на начальных стадиях сополимеризации системы Ст - АН - $ZnCl_2$ могут реализоваться как гомогенный, так и гетерогенный механизмы сополимеризации в зависимости от концентрации комплексообразователя и соотношения мономеров в исходной смеси.

Донецкое отделение физико-органической химии института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР
Донецкий государственный университет

Поступила в редакцию 17 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
2. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Труды по химии и химич. технологиям, Горький, вып. 1, 1973.
3. S. Yabumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1577, 1969.
4. N. G. Gaylord, J. Polymer Sci., C 31, 247, 1970.
5. R. V. Kutschner, Ju. S. Zaitsev, Makromolek. Chem., 175, 881, 1970.
6. T. Ikegami, H. Hirai, J. Polymer Sci., 8, A-1, 195, 463, 1970.
7. Ю. С. Зайцев, В. Д. Енальев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., A12, 2500, 1970.